



**University of
Zurich**^{UZH}

**Zurich Open Repository and
Archive**

University of Zurich
University Library
Strickhofstrasse 39
CH-8057 Zurich
www.zora.uzh.ch

Year: 1977

Thermolyse des 1:1-Adduktes aus 'Münchnon' und Cyclopentadienchinon

Lukac, Josef ; Heimgartner, Heinz ; Schmid, Hans

Abstract: The thermolysis of the 1:1-cycloadduct 3, synthesized by the addition of cyclopentadienequinone (1) and 3-methyl-2,4-diphenyl-5-oxazolone (2), yields 5,6-dihydro-2-methyl-1,3-diphenyl-2H-isoindol-4,7-dione (5) and not the tetracyclic ketone 4 (cf. [2]). The structure of 5 is elucidated by spectral data and by dehydrogenation to the 2H-isoindole-4,7-dione 6.

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich

ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-99812>

Journal Article

Published Version



The following work is licensed under a Creative Commons: Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) License.

Originally published at:

Lukac, Josef; Heimgartner, Heinz; Schmid, Hans (1977). Thermolyse des 1:1-Adduktes aus 'Münchnon' und Cyclopentadienchinon. CHIMIA International Journal for Chemistry, 31:138-139.

Die 1:1-Addition von Cyclopentadienon (1) an 3-Methyl-2,4-diphenyl-5-oxazolone (2) führt zu dem 1:1-Addukt 3. Die thermolytische Zersetzung von 3 in siedendem Xylol (2 Std.) ergibt das tetracyclische Diketone 4 (C₂₁H₁₂NO₂) in roten Kristallen vom Smp. 224–227° anfiel, schrieben die Autoren die Struktur des tetra-

cyclischen Diketons 4 zu [2]. Sowohl das IR-Spektrum (Nujol) mit einer Carbonylbande bei 1665 cm⁻¹, als auch das UV-Spektrum (Äthanol) mit der langwellig-

sten Absorptionsbande bei λ_{max} = 210 mμ (ε = 12 000) führten die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass es sich um ein tetracyclisches Diketone 4 handelt.

Die thermolytische Zersetzung von 3 in siedendem Xylol (2 Std.) ergibt das tetracyclische Diketone 4 (C₂₁H₁₂NO₂) in roten Kristallen vom Smp. 224–227° anfiel, schrieben die Autoren die Struktur des tetra-

Thermolyse des 1:1-Adduktes aus «Münchnon» und Cyclopentadienchinon*

Josef Lukáč, Heinz Heimgartner** und Hans Schmid***

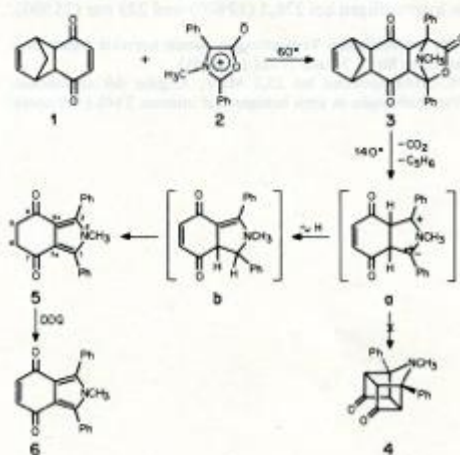
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Abstract

The thermolysis of the 1:1-cycloadduct 3, synthesized by the addition of cyclopentadienone (1) and 3-methyl-2,4-diphenyl-5-oxazolone (2), yields 5,6-dihydro-2-methyl-1,3-diphenyl-2H-isindole-4,7-dione (5) and not the tetracyclic diketone 4 (cf. [2]). The structure of 5 is elucidated by spectral data and by dehydrogenation to the 2H-isindole-4,7-dione 6.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über intramolekulare Cycloadditionen mesoionischer Verbindungen (vgl. [1]) interessierten wir uns auch für die kürzlich von Myers et al. [2] beschriebene Umsetzung von 3-Methyl-2,4-diphenyl-5-oxazolone (2, «Münchnon») mit dem Cyclopentadienchinon 1 und die thermische Zersetzung des 1:1-Cycloadduktes der Formel 3 (Schema). Dem bei der Erhitzung von 3 in siedendem Xylol (2 Std.) erhaltenen Produkt der Summenformel C₂₁H₁₂NO₂, das in roten Kristallen vom Smp. 224–227° anfiel, schrieben die Autoren die Struktur des tetra-

cyclischen Diketons 4 zu [2]. Sowohl das IR-Spektrum (Nujol) mit einer Carbonylbande bei 1665 cm⁻¹, als auch das UV-Spektrum (Äthanol) mit der langwellig-



* Eingegangen am 19. Februar 1977

** Korrespondenzadresse: Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

*** Prof. Hans Schmid ist am 19. Dezember 1976 verstorben.

sten Absorption bei 308 nm ($\epsilon = 10400$) können jedoch mit der vorgeschlagenen Struktur nicht in Einklang gebracht werden.

Bei der Nacharbeitung der Reaktion erhielten wir das 1:1-Addukt **3** (Smp. 165–166°) in einer Ausbeute von 70%. Die Thermolyse in siedendem Xylol lieferte ein oranges kristallines Produkt ($C_{21}H_{17}NO_2$, 74%) vom Smp. 222–223°, dessen UV-, 1H -NMR- und Massenspektrum mit den in der Literatur [2] beschriebenen Daten übereinstimmen. Das IR-Spektrum zeigte eine intensive Bande bei 1675 (KBr) bzw. 1674 cm^{-1} ($CHCl_3$), was für das Vorliegen einer aromatisch konjugierten Carbonylgruppe spricht (vgl. [3]). Im Protonen-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)³ traten neben den Signalen für die aromatischen C-Atome Signale bei 192,3 (konj. C=O), 129,7 [C(3a), C(7a)], 119,5 [C(1), C(3)], 39,4 [C(5), C(6)] und 33,2 (NCH₃) auf. Die Verbindung **4** dürfte jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum neben den aromatischen C-Atomen nur vier Arten von C-Atomen aufweisen, wobei man für die vier zu den Carbonylgruppen α -ständigen C-Atome eine chemische Verschiebung von ca. 23 ppm erwarten würde (vgl. [4]). Zudem absorbiert die Carbonylgruppe (192,3) für ein 4-Ringketon bei zu hohem Feld (typischer Bereich um 208 ppm [4]).

Die aufgrund der voranstehenden spektralen Daten von uns vorgeschlagene Struktur des 5,6-Dihydro-2-methyl-1,3-diphenyl-2H-isoindol-4,7-dions (**5**) wurde durch die Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) in siedendem Dioxan zu 2-Methyl-1,3-diphenyl-2H-isoindol-4,7-dion (**6**, rote Kristalle vom Smp. 185–186°, Ausbeute 99%) bewiesen. Im UV-Spektrum (Cyclohexan) weist **6** die typische langwellige Bande bei 392 nm ($\epsilon = 4400$) mit Schultern bei 433 (2400), 408 (3800) und 375 (3800) und zwei intensivere Banden bei 280,5 (14200) und 232 nm (24000) auf (vgl. [5]). In Äthanol liegen die langwellige (unstrukturierte) Absorptionsbande bei 413 nm (4500), die kurzwelligen bei 276,5 (12800) und 229 nm (25500).

³ Alle beschriebenen Verbindungen wiesen korrekte Elementaranalysen für C, H und N auf ($\pm 0,3\%$).

⁴ ^{13}C -NMR-Spektren bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

Das IR-Spektrum (KBr) weist eine intensive Bande bei 1642 cm^{-1} mit Schultern bei 1655 und 1650 cm^{-1} auf (vgl. [5, 6]); in Chloroform erscheint die Carbonylbande bei 1658 mit einer Schulter bei 1665 cm^{-1} . Im 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$)³ absorbieren die aromatischen Protonen als Singulett bei 7,46, die olefinischen H-C(5) und H-C(6) als Singulett bei 6,56 und die N-Methylgruppe bei 3,30 ppm (vgl. [5]); das Massenspektrum (70 eV) zeigt Pike bei 313 (M⁺, 100), 312 (68), 284 (9), 256 (5), 155,5 (8) und 118 ($C_6H_5CNCH_3^+$, 14). Die Verbindung **6** wurde auch auf unabhängigem Wege durch N-Methylierung (CH_3I , Aceton/ K_2CO_3) von 1,3-Diphenyl-2H-isoindol-4,7-dion [5] erhalten (96% Ausbeute).

Aufgrund der vorliegenden Daten ist die Struktur **5** für das Thermolyseprodukt des 1:1-Adduktes **3** gesichert⁴. Seine Bildung kann via eine Sequenz von CO_2 -Abspaltung, Retro-Diels-Alder-Reaktion und Enolisierungen erklärt werden (Schema).

Wir danken Herrn M. Lehni für experimentelle Mitarbeit und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Meier, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.*, im Druck.
- 2 J. A. Myers, W. W. Wilkerson und S. L. Council: *J. org. Chemistry* 40 (1975) 2875.
- 3 K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.* 59 (1976) 2074; A. Padwa, E. Chen und A. Ku: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 6484; H. J. Hediger: «Infrarotspektroskopie», Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971.
- 4 J. T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell: « ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie», Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1973.
- 5 P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv.* 57 (1974) 2634.
- 6 E. Müller und W. Dilger: *Chem. Ber.* 107 (1974) 3946.

³ 1H -NMR-Spektren bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

⁴ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben auch H. Matsukubo und H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* 49 (1976) 3333, für das Thermolyseprodukt von **3** die Struktur **5** bewiesen.

